

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053769

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C08G 77/06

A61K 7/00

A61K 7/06

A61K 7/48

B01J 13/00

(21)Application number : 10-223317

(71)Applicant : GE TOSHIBA SILICONE KK

(22)Date of filing : 06.08.1998

(72)Inventor : YUSA SACHIKO

(54) POLYORGANOSILOXANE EMULSION AND COSMETIC CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyorganosiloxane emulsion having an enlarged mol.wt. and improved stability by mixing a specific silanol group-terminated polydiorganosiloxane, an anionic surfactant, a polymerization catalyst and water and polymerizing the polydiorganosiloxane.

SOLUTION: This polyorganosiloxane emulsion having a viscosity of 2,000,000-50,000,000 cSt at 25° C is obtained by mixing (A) a silanol group-terminated polydiorganosiloxane of the formula: HO[(R1)2SiO]_mH (R1 is a monovalent hydrocarbon; (m) is a value giving a viscosity of 10-3,000 cSt at 25° C to the component A), (B) an anionic surfactant preferably in an amount of 2-10 pts.wt. (converted into an acid) per 100 pts.wt. of the component A, (C) a polymerization catalyst for the component A preferably in an amount of 0.1-5 pts.wt., and (D) water in an amount of 30-1,000 pts.wt. The temperature condition of the polymerization is preferably the freezing point of the emulsion to 20° C.

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000－53769
(P2000－53769A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

発明の要約			
(51)Int.Cl. ⁷	発明の記号	F I	フービエ(参考)
C 0 8 G 7 / 0 6		C 0 8 G 7 / 0 6	4 C 0 8 3
A 6 1 K 7 / 0 0		A 6 1 K 7 / 0 0	N 4 G 0 6 5
			J 4 J 0 3 5
7 / 0 6		7 / 0 6	
7 / 4 8		7 / 4 8	

審査請求 未請求 請求項の条 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特開2000-223317	(71)出願人	000221111
(22)出願日	平成10年8月6日(1998.8.6)	ジーエー東芝シリコン株式会社	東京都港区六本木6丁目2番31号
		(72)発明者	湯 佐 さち子 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内
		(74)代理人	100064285 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオルガノシリコキシエマルジョンおよびそれを含有する化粧料

(57)【要約】
【課題】 安定性が高く、エマルジョン中に存在する環境シロキサンオリゴマーの面を抑制した、従来よりも高分子量のポリオルガノシリコキシエマルジョンを得ること、ならびにそのようなエマルジョンを含有する化粧料を得ること。
【解決手段】 シラノール基末端ポリシオルガノシリコキサン、アニオン系界面活性剤、重合用触媒および水を含有するエマルジョンについて、前記ポリシオルガノシリコキシンの重合を行わせることによって得られ、かつ、その粘度が2.5℃で2.000、0.00～5.0、0.00、0.00dLであること、を特徴とするポリオルガノシリコキシエマルジョン、ならびにそれを含有する化粧料。

【解決手段】 シラノール基末端ポリシオルガノシリコキサン、アニオン系界面活性剤、重合用触媒および水を含有するエマルジョンについて、前記ポリシオルガノシリコキシンの重合を行わせることによって得られ、かつ、その粘度が2.5℃で2.000、0.00～5.0、0.00、0.00dLであること、を特徴とするポリオルガノシリコキシエマルジョン、ならびにそれを含有する化粧料。

(2) 特開2000-53769

【特許請求の範囲】
【請求項1】 下記の成分 (A) ～ (D) を含有するエマルジョンについて、成分 (A) の重合を行わせることにより得られ、生成ポリオルガノシリコキシンの粘度が2.5℃で2.000、0.00～5.0、0.00、0.00dLであること、を特徴とする、ポリオルガノシリコキシエマルジョン。

(A) 一般式

$$\text{HO}[(\text{R}^1)_2\text{Si}(\text{O})_m\text{H}]_n$$

(式中、R¹はたがいに同一であっても異なっても良い、置換または非置換の1価の炭化水素基を表し、mは成分 (A) の2.5℃における粘度を1.0～3.000dLにする値である) で示される、シラノール基末端ポリシオルガノシリコキサン、

(B) アニオン系界面活性剤、

(C) 成分 (A) に対する重合用触媒 (但し、成分 (B) に触媒作用を有するアニオン系界面活性剤を使用する場合は、成分 (C) はその少なくとも一部を省略することとができる)、および

(D) 水、

【請求項2】 後重合の温度条件が、エマルジョン凍結点～2.0℃である、請求項1に記載のポリオルガノシリコキシエマルジョン。

【請求項3】 請求項1または2に記載のポリオルガノシリコキシエマルジョンを含有する化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乳化重合によって得られる高分子量のポリオルガノシリコキサンを含有するエマルジョンに関する。さらに詳しくは、本発明は、比較的低い分子量のシラノール基末端ポリシオルガノシリコキサンをアニオン系界面活性剤で水中で乳化させた上で、該ポリシオルガノシリコキサンを乳化重合させて得られる、安定な高分子量のポリオルガノシリコキシエマルジョンに関する。本発明はまた、そのようにして得られる高分子量のポリオルガノシリコキシエマルジョンを用いる化粧料にも関する。

【0002】

【従来の技術】 低分子量のシリコキサン、特に環状シリコキサンオリゴマーを、界面活性剤、重合触媒および水とともに乳化状態で分散させて開重重合させて、シリコンオイルからシリコン生ゴムに至る広い粘度範囲の高分子量のポリオルガノシリコキサンを含有するエマルジョンを製造することができ、たとえば、低分子量のシリコキサンを乳化させた後、触媒または酸アルカリ触媒を添加して乳化重合させる方法 (特公開34-2041号公報)、低分子量のシリコキサン、触媒活性を有する界面活性剤を用いて乳化させるとともに重合させる方法 (特公開43-18800号公報) などが提案されている。また、特公開54-19440号公報には、環型のアニオン性界面

活性剤の水溶液中にオルガノシリコキサン類を加えて乳化し、得られたエマルジョンを前記シリコン交換樹脂と接触させて、界面活性剤を樹脂型に吸着することにより、該ポリオルガノシリコキサン類を重合させる方法が開示されている。

【0003】 さらに、特公開41-1399号公報および特公開44-20116号公報には、脂肪族炭化水素基で置換されたベンゼンスルホン酸およびフタレンスルホン酸、脂肪族炭化水素アルキル酸ならびにシリアルキルアルコールから選ばれる、界面活性を有するスルホン酸触媒の存在下に、オルガノシリコキサン類とシラノール基を有するシリカルカルベノールを、水性溶液中で乳化重合させる方法が開示されている。また、分子鎖末端がシラノール基で封鎖されたポリシオルガノシリコキサンを、これらの界面活性を有する触媒とともに高圧ホモジナイザーで乳化した後、室温に放置して重合させることが開示されている。また、特公開63-265924号公報および特公開4-178429号公報には、出発原料として分子鎖末端がシラノール基で封鎖されたポリシオルガノシリコキサンを用い、乳化重合によって高分子量のポリオルガノシリコキサンを含有するエマルジョンを製造することが開示されている。

【0004】 しかしながら、上記のような従来技術においては、2.5℃でのペーヌボリヤー粘度が高くとも1,000、0.00dL程度であり、得られたエマルジョンの化粧品等への利用を考慮すると、さらに粘度の高いエマルジョンが望まれていた。また、同様に化粧品等への利用を考慮すると、得られたエマルジョンの安定性が高いことも重要である。

【0005】 さらに、従来の同様なエマルジョンでは、乳化重合に供される低分子量のシリコキサンとして、容易に入手できかつ乳化と開重重合が容易なこと、オクタメチルシクロトランシロキサンのような環状シリコキサンオリゴマーが用いられている。しかしながら、環状シリコキサンオリゴマーの開環重合は平衡反応であった。乳化重合後のエマルジョンには、通常、環状シリコキサンオリゴマーがポリシリコキサン中に5～10重量%存在してしまふ。このため、きわめて均質なエマルジョンが必要ない場合には、保存中または使用中にエマルジョンから該オリゴマーが析出して、乳白色の物理的安定性を損なうことがある。また、このようなエマルジョンを、たとえば、美容液などで毛髪化原料として毛髪の処理などに多量に使用する場合、特にその際に開環シクロ重合を伴う場合は、析出したオリゴマーが周囲環境を汚染し、特に開環の熱気化反応系を汚染したり、フロン化合物など各種の電気機器の接点腐食を引き起こすことがある。さらに、このようなエマルジョンを食用化粧品などに用いると、そこに含まれる低分子量の環状シリコキサンオリゴマーが、その親和特性によって触媒を担持したりすることがある。したがって、化粧品等の用途に使用する場合に

は、エマルジョン中に存在する凝状シロキサンオリゴマーの量を抑制することが求められる。

【0006】高分子量ポリオルガノシロキサンエマルジョンの調製方法としては、乳化重合による方法の他に、高分子量ポリオルガノシロキサンを機械的に乳化して得る方法が知られているが、この方法では粒子径の小さなエマルジョンを得ることは困難であり、また得られるエマルジョンの安定性も不十分なものが多く、経時にによって分離が生じやすいという問題もあった。さらに、機械的に乳化を行う場合は、高分子量ポリオルガノシロキサンの粘度が高いため、あらかじめ溶剤等に溶解することが必要となり、溶剤等の配合が好ましくない用途には使用できず、得られるエマルジョンの用途が大きく制限を受ける、という問題もあった。

【0007】

【課題を解決しようとする課題】 【発明の要旨】 本発明の目的は、上記の従来技術が含まれる課題を解決することであり、具体的には、乳化剤としてアニオン系界面活性剤を用い、その後乳化重合を行う系において、エマルジョンの安定性を高め、かつエマルジョン中に存在する凝状シロキサンオリゴマーの量を抑制した、2.5℃での粘度が2,000,000～5,000,000,000,000cStの高分子量ポリオルガノシロキサンを典型的には高粘度で含有する安定なエマルジョンを提供することである。本発明のもうひとつの目的は、このようなエマルジョンを含む化粧料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 <要旨> 本発明は、分子末端がシラノール基で封鎖されたポリオルガノシロキサンをアニオン系界面活性剤で水に乳化させ、そこで該ポリオルガノシロキサンを重縮合反応させることによって、その目的を達成しうることを具出したことに基づくものである。

【0009】すなわち、本発明によるポリオルガノシロキサンエマルジョンは、下記の成分 (A)～(I)を含んでなるエマルジョンについて、成分 (A)の重合を行わせることによって得られ、生成ポリオルガノシロキサンの粘度が2.5℃で2,000,000,000～5,000,000,000cStであること、を特徴とするものである。

(A) 一般式

$$\text{HO} \left[\left(\text{R}^1 \right)_2 \text{Si} \right]_n \text{OH} \quad (1)$$

(式中、 R^1 はたかにも同一になっても異なっているも長い、置換または非置換の1価の炭化水素基を成し、 n は成分 (A)の5℃における粘度を10～3,000cStにする値である)で示される、シラノール基末端がポリオルガノシロキサン、(B)アニオン系界面活性剤、(C)成分 (A)に対する重合用触媒 (但し、成分 (B)に触媒作用を有するアニオン系界面活性剤を使用する場合は、成分 (C)はその少なくとも一部を省略することができる)、および (D)水。また、本発明によ

(3)

特開2000-53769

4

るポリオルガノシロキサンエマルジョンは、その一態様において、重合時の温度条件が、エマルジョン凝結点～20℃以下であること、を特徴としている。さらに、本発明による化触料は、上記のポリオルガノシロキサンエマルジョンを含んでなること、を特徴とするものである。

【0010】<効果> ポリオルガノシロキサンを特定のモノマー、すなわちシラノール基末端がポリオルガノシロキサン、の特定の重合、すなわちアニオン系界面活性剤を使用する水性乳化重合、により生成ポリオルガノシロキサンエマルジョンを製造することによって、前記した従来技術の問題点、特に、ポリオルガノシロキサンの高分子量化、エマルジョンの安定性およびエマルジョン中の凝状シロキサンオリゴマー量についての問題点、が改善される。また、このようにして得られたエマルジョンは、粒子径の小さい微細なエマルジョンとなる。さらに、本発明によるエマルジョンを化粧料に含有させることにより、シロコン特有の匂い、良好な触感、およびつやなどの特性を化粧料に与えることが可能となる。

【0011】

【発明の実施の形態】 【発明の具体例】<ポリオルガノシロキサンエマルジョンの原料> 本発明のエマルジョンは、特定の方法によって製造したポリオルガノシロキサンに關するものであり、この特定の製造法とは、成分 (A)～(D)から出発するものである。

【0012】<成分 (A)> ポリオルガノシロキサン 本発明でポリオルガノシロキサンを与えるモノマーとして使用する成分 (A)は、分子鎖末端がシラノール基で封鎖されたポリオルガノシロキサンであって、一般式 (1)で示されるものである。このポリオルガノシロキサンは、以下において、 α 、 ω ジヒドロキシポリオルガノシロキサンと呼ぶことができる。また、このポリオルガノシロキサンは、最終重合反応段階であるポリオルガノシロキサンに対してモノマーの關係に立つから、その重合度は最終重合化合物のそれよりも低く、オリゴシロキサン/シロキサンということもできる。

【0013】成分 (A)である、分子鎖末端がシラノール基で封鎖されたポリオルガノシロキサンは、乳化重合の主原料である。その分子構造は、一般式 (1)で示されるように直鎖状であるが、分子鎖末端がシラノール基で封鎖されたものであれば、鎖に分岐構造が含まれていてもよい。 m は、2.5℃における該ポリオルガノシロキサンの粘度が10～3,000cSt、好ましくは15～1,000cSt、特に好ましくは20～300cStの範囲にする値のものである。すなわち、シラノール末端がポリオルガノシロキサンの粘度が10cSt未満のものは、安定に合成し、精製することが困難であり、3,000cStを越えると乳化が困難になる。なお、 m はケイ素原子に結合したR¹の種類やその相互の比率によっても異なる。たとえば、最も好ましいポリジメチルシロキサンの場合、 m は8～500の範囲である。

5

【0014】式 (1)において、ケイ素原子に結合するR¹としては、(1)炭素数1～30、好ましくは1～10、のアルキル基、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシルなど、

(2)炭素数4～7、好ましくは6、のシクロアルキル基、たとえばシクロヘキシルなど、(3)炭素数2～8、好ましくは2～3、のアルシニル基、たとえば、ジニル、トリルなど、(4)アラルキル基、特にアリール部分がフェニルまたは低級アルキル (C₄程度まで)置換フェニルで、アルキル部分がC₄程度までのもの、たとえば、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルなど、(5)アリール基、特にフェニルまたは置換フェニル (置換基は、たとえばC₄程度までのアルキル基)、たとえば、フェニル、トリル基など、および(6)置換炭化水素基、特に置換基がハロゲンであるもの、たとえば、3,3,3-トリフルオロプロピルなど、が例示される。乳化重合によって得られる高分子量ポリオルガノシロキサンが、表面張力が低くて塗布したときに広がりがよく、伸び、撥水性、つやなどが優れ、また生理活性がないことから、分子中のR¹の85%以上がメチル基であることが好ましく、実質的にすべてがメチル基であるもの、 α 、 ω ジヒドロキシポリ (ジメチルシロキサン)、およびそのジメチルシロキサン単位の一部がメチルエニルシロキサン単位、メチルヘキシルシロキサン単位、メチルアデニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位などで置換された共重合ポリシロキサンである。これらのうちでも、 α 、 ω ジヒドロキシポリ (ジメチルシロキサン)が特に好ましい。

【0015】このようなシラノール基末端がポリオルガノシロキサンは、たとえば、ジメチルシロキサンを加水分解して重縮合させることによって合成されたものが好ましい。希望するならば、たとえば、水を末端停止体として、酸塩のような触媒触媒、または水酸化カリウム、カリウムジラノレートのようなアルカリ性触媒の存在下、対応する凝状シロキサンオリゴマーを開環重合

(3) $\text{R}^1\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$

(4) $\text{R}^2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$

(式中、 R^2 は水素原子または1価の脂肪族炭化水素基を表し、 m は分子中の炭素原子数が6～32となる整数である)。詳しくは、 R^2 としては、炭素原子数6～30の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基および脂肪族ジエニル基が好ましく、炭素原子数6～18のもの、がさらに好ましい。具体的には、このようなR²としては、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルおよびミリシルのようなアルキル基、オクテニル、ノネニル、オレイルおよびイチルのようなアルケニル基、ならびにペンタデカジエニルのような脂肪族ジエニル基、が例示される。

(4)

特開2000-53769

6

させて合成したものであってもよい。

【0016】<成分 (B)> アニオン系界面活性剤 本発明で用いられる成分 (B)は、成分 (A)を水中に乳化させるために必要な成分であり、本発明では、アニオン系界面活性剤である。また、成分 (B)は、このような乳化剤として機能する他は、役能しうる成分である (A)に対する重合用触媒としても機能しうる成分である。すなわち、成分 (B)は、成分 (A)であるシラノール末端がポリオルガノシロキサンを成分 (D)に分散・乳化させる界面活性剤として働くとともに、成分 (A)のシラノール基の脱水和縮合反応の触媒として機能することのできる成分である。

【0017】アニオン系界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ないしその塩、アルキル硫酸ないしその塩、不飽和脂肪族スルホン酸ないしその塩、水酸化脂肪族スルホン酸ないしその塩、およびポリオキシエチレンモノアルキルエーテルの硫酸エステルないしその塩、が代表的なものとして例示される。具体的には、アニオン系界面活性剤のうち典型のものとしては、下記のものを例示することができる。

【0018】すなわち、(1)アルキル (アルキル基は一般に長鎖のものである)ベンゼンスルホン酸、たとえば、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、およびオクタデシルベンゼンスルホン酸などであり、また、(2)アルキル硫酸、たとえば、オクチル硫酸、ドデシル硫酸、テトラデシル硫酸、ヘキサデシル硫酸、およびオクタデシル硫酸などである。

【0019】本発明で使用するところができるアニオン系界面活性剤としては、これらの他にも、不飽和および(または)水酸化脂肪族スルホン酸、ならびにこれらの水溶性塩ないし中和塩がある。これらのスルホン酸の代表的なもの、下記の式 [1]および [2]で示される。

[1]

[2]

【0020】従って、式 [1]で示される不飽和脂肪族スルホン酸 (すなわち (3))として、ドデシルスルホン酸、テトラデシルスルホン酸、およびヘキサデシルスルホン酸など、が例示され、また、式 [2]で示される水酸化脂肪族スルホン酸 (すなわち (4))として、ヒドロキシドデカンスルホン酸、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸、およびヒドロキシヘキサデカンスルホン酸など、が例示される。

【0021】本発明で用いられるアニオン系界面活性剤は、上述の典型の成分 (B)の塩であるもの、すなわち塩型のアニオン系界面活性剤、も含まれる。このような塩の種類としては、乳は効果の点から、ナトリウム

塩、カリウム塩、アミンニウム塩およびトリエタノールアミンなどのアミン塩、が好ましい。具体的には、
(1) アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ならびに、対応するカリウム塩、アミンニウム塩、トリエタノールアミン塩、などを明示され、また、(2) アルキル硫酸塩としては、オクチル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸ナトリウム塩、ならびに、対応するカリウム塩、アミンニウム塩、トリエタノールアミン塩など、が明示される。中でもナトリウム塩およびトリエタノールアミン塩が好ましく使用される。

【0022】また、不飽和脂肪族スルホン酸塩および(または)水酸基脂肪族スルホン酸塩としては、上述の式【1】および(または)【2】で示されるスルホン酸の塩がある。具体的には、(3) 不飽和脂肪族スルホン酸塩としては、ドデセンスルホン酸ナトリウム、テトラデセンスルホン酸ナトリウムおよびヘキサデセンスルホン酸ナトリウム、ならびに、対応するカリウム塩、アミンニウム塩、トリエタノールアミン塩など、が明示される。

【0023】上記のような成分(B)は、酸の形で成分(A)および成分(D)とともに配合して乳剤に供してもよいが、水溶性でない中和塩の形で乳剤剤として用いた後、酸を添加し、反応系内で酸型の成分(B)を生成させて、乳剤を高温で行う場合、または乳剤の濃度が上昇する場合には、成分(B)は、後者のように、はじめは界面活性剤として作用させ、その後は重合用触媒として作用させるように使用するのが好ましい。すなわち、これらの場合には、乳剤重合条件の調節が容易であり、また乳剤状態が良好であって、保存中に高分子量およびオリガノシロキサンツの劣化が発生しない、安定性の優れたエマルジョンが得られるからである。さらに、得られるエマルジョン中の選択シロキサンオリガノシマーの含有量がより低くすることもできるからである。

【0024】本発明においては、アミノ系界面活性剤のうち酸型のものは、1種類を単独で使用しても、また数種類を併用してもよい。また、塩の形で使用する場合には、単独で使用しても、また数種類を併用してもよく、たとえばトリウム塩とアミンニウム塩を併用してもよい。すなわち、上記の酸型および塩型のアミノ系界面活性剤は、各群内および(または)各群間で併用す

ることもできる。成分(B)の使用量は、それが界面活性剤として使用する場合、および重合触媒として使用する場合のいずれをも考慮して、合目的な任意のものでありうる。該使用量の代表的な具体例を挙げれば、下記の通りである。すなわち、酸型またはその塩のアミノ系界面活性剤は、成分(A)100重量部に対してそれぞれに換算して、0.5〜100重量部となる量が好ましく、1〜50重量部がより好ましく、2〜10重量部が特に好ましい。0.5重量部未満ではエマルジョンの安定性が悪く分岐することがあり、100重量部を越えるでエマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合がある。

【0025】《成分(C)：重合用触媒》成分(C)は、成分(A)を重合させるための触媒である。成分(A)の重合は、未端大分子の排水を伴う重合、すなわち重合中の触媒に属するものである。このような成分(C)としては、無機酸および有機酸がある。無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、スルファミン酸、その他がある。有機酸としては、カルボン酸(ギ酸を含む)である。スルホン酸、スルホキシド、硫酸モノエスル、その他がある。有機酸のうち、スルホン酸およびまたは硫酸モノエスルは、その有機酸の寄与の大きいもの、従って界面活性性を有するもの、をも含む。従って、スルホン酸および硫酸モノエスルであって界面活性性を有するもの、すなわちアミノ系界面活性剤、は成分(C)の重合用触媒として有用なものである。このような成分(C)として適当なアミノ系界面活性剤の具体例は、前記した《成分(B)》の項の中に適当なものを示出すことができる。従って、成分(B)は触媒作用を有するアミノ系界面活性剤を使用する場合は、成分(C)はその少なくとも一析を省略することができ

る。
【0026】アミノ系界面活性剤は、その親水性部分が塩であるものが乳化性が一般に良好であって、この点に着目して塩の形のアミノ系界面活性剤は乳剤(成分(B))として使用することは、その意味で有利であるといえる。そのよな塩は重合活性を示さないことが多いが、このような塩は、エマルジョン形成後、場合により重合中に、少なくとも部分的に酸の形に変換され、重合中に、少なくとも部分的に界面活性剤として作用し、重合用触媒は、乳剤剤として加えられた塩型のアミノ系界面活性剤を、乳化剤に酸を加えて、酸型のアミノ系界面活性剤に変えることにより得ることもできる。この場合、乳剤後に添加される酸は、塩型のアミノ系界面活性剤の少なくとも一部を酸型に変換して、重合用触媒として作用させる働きをもつ。このような酸としては、硫酸、塩酸、リン酸、ギ酸などが明示される。このうち、それ自体も成分(A)のシロキサン基の酸性重合反応の触媒として機能し、且つ低温でも大きな重合速度

が得られることから、硫酸および塩酸が好ましい。このようにして酸を併用する場合は、その酸の使用量は特に限定されないが、成分(A)100重量部に対して0.05〜100重量部が好ましく、0.1〜5重量部が特に好ましい。

【0027】《成分(D)：水》成分(D)である水は、成分(A)を分散・乳化させる媒体である。成分(D)の使用量は、成分(A)100重量部に対して、通常、30〜1,000重量部であり、エマルジョン中の成分(A)の濃度が10〜70重量%となるような量が好ましい。本発明のエマルジョンは、高濃度のものが好ましい。その特徴を生かすこととから、成分(D)の使用量は、エマルジョン中の成分(A)の濃度が40〜70重量%となるような量が特に好ましい。なお、成分(A)を分散させる媒体として、この成分(D)の他に、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素および環状シロキサンのような各種の溶媒を含めることも考えられる。しかしながら、本発明では、乳剤重合前には、これらの溶媒を含めないこと、すなわち溶媒不含の媒体を使用すること、が望ましい。

【0028】《成分(E)：補助的成分》本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンは、上記の成分(A)〜(D)を含有するエマルジョンについて、成分(A)の重合を行わせることにより得られるものであるが、このエマルジョンは成分(A)〜(D)を必須成分として含有するものであれば、本発明の趣旨を損ねない限り、各種の補助的成分を含ませないし分散させて含有するものであってもよい。なお、そのような補助的成分は、重合前のまたは重合中の前記エマルジョンに添加してもよい。重合後のエマルジョンに添加してもよい。成分(A)の重合を阻害しないものである限り、これらの補助的成分は、重合前または重合中に添加する方法、その分散性が良好となるのが好ましい。そのような補助的成分については、後記の「変換」の項を参照されたい。

【0029】＜重合＞
《エマルジョンの形成》本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンは、次のようにして製造することができる。すなわち、分子鎖末端がシロキサン基で封鎖されたポリシロキサンオリガノシロキサン(成分(A))、アミノ系界面活性剤(成分(B))および水(成分(D))を予め混合する。混合割合は任意であるが、たとえば攪拌槽中で成分(D)に成分(B)を混合して溶解し、攪拌しながらこれに成分(A)を添加する。ついで、ホモジナイザー、コロイドミル、ライオンミキサー、ソノテナーなどの乳化機を適す。ホモミキサー、コロイドミルまたはライオンミキサーなど乳化機を用いて粗乳化し、さらに高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーなどの乳化機を通して乳剤にすることが好ましい。必要であればさらに水を加えて均一に乳化分散させる。乳化の際に成分

(B)として塩を用いたときは、酸を加えて分散させて、成分(B)であるアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、不飽和脂肪族スルホン酸および(または)水酸基脂肪族スルホン酸などを生成させる。これらは、前記したように、乳剤重合中の触媒として機能するものであり、また、このように重合触媒を「増量(in situ)」形成することもできることは前記したとおりである。

【0030】《重合》操作を継続すると、成分(A)の分子鎖末端のシロキサン基の重合反応によって、高分子量ポリオルガノシロキサンが合成され、それを含有するエマルジョンが形成される。より高い重合度のポリオルガノシロキサンを得、かつラジカル反応を減少させるためには、重合反応の温度を低いほど好ましい。一方、通常に冷却すると生成エマルジョンの安定性が損われるので、これらの総合して、好ましくはエマルジョン凍結点〜30℃、より好ましくはエマルジョン凍結点〜20℃、さらに好ましくはエマルジョン凍結点〜20℃で2〜48時間、であるが、必要に応じてさらに長時間をかけても悪くない。また、特に好ましい組合せは、エマルジョン凍結点〜5℃未満である。

【0031】ポリオルガノシロキサンエマルジョンの乳剤重合において、一般に重合反応の温度を低くすることにより、より高分子量のもので得られることが知られている。しかしながら、一般に重合速度を高めて重合反応の効率を高めるために、反応の初期には加熱を行っており、このような条件では、得られるエマルジョン中の低分子量シロキサンオリガノシマーの量を、より少なくすることは困難であった。本発明においては、重合反応の初期から終了まで、好ましくはエマルジョン凍結点〜30℃で、反応を行うことにより、低分子量シロキサンオリガノシマーの量が少なく、より高分子量のポリオルガノシロキサンエマルジョンが得られるという特徴があり、さらにエマルジョン凍結点〜5℃未満とすることにより、より高分子量で、粒子径の小さい、たとえば280nm以下のポリオルガノシロキサンエマルジョンが得られるという特徴がある。

【0032】所望の重合度に進んだならば、アルカリ性物質を添加することにより、触媒である酸型のアミノ系界面活性剤ならびに添加されて存在する酸と中和して、重合反応を停止する。アルカリ性物質としては、たとえば、水酸基ナトリウム、水酸基カリウム、アミンニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アミンニウム、および硫酸カリウムのような無機物質、ならびにトリエタノールアミンのようなミン類などが明示される。
【0033】このようにして、高分子量ポリオルガノシロキサンを含有する安定なエマルジョンを製造できる。乳剤重合によって得られるポリオルガノシロキサンは、分子鎖末端にシロキサン基を有し、25℃における粘度が好ましくは2,000,000cP以上であり、より

混合した後、加圧ホモジナイザーに圧力1000 kgf/cm²で、回通することにより、 α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、硫酸0.2部(成分(C))を添加し、攪拌しながら1℃にて2.4時間保持した。ついで、攪拌を続けながら10%硫酸ナトリウム水溶液をpHが7になるまで滴下することにより、重合反応を停止させて、高分子量のポリジメチルシロキサンを含むエマルジョンE-1を製造した。

【0049】【実施例2】実施例1と同様の界面活性剤および α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を用い、同様の配合比と条件によって、 α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、硫酸0.2部を添加し、攪拌しながら4℃にて2.4時間保持した。ついで、攪拌を続けながら10%硫酸ナトリウム水溶液をpHが7になるまで滴下することにより、重合反応を停止させて、高分子量のポリジメチルシロキサンを含むエマルジョンE-2を製造した。

【0050】【実施例3】テトラセチンアルコキシシリウム7.5%とヒドロキシトラチカンアルコキシシリウム2.5%の混合物であるアニオン性界面活性剤8部を、脱イオン水100部に均一に分散させた。この分散液に、粘度1.5 cStで、環状シロキサオリゴマーを合計1.01%含有する α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)100部を添加し、攪拌により予備混合した後、加圧ホモジナイザーに圧力500 kgf/cm²で、回通することにより、 α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、硫酸0.5部を添加し、攪拌しながら1℃にて4.8時間保持した。ついで、攪拌を続けながら10%硫酸ナトリウム水溶液をpHが7になるまで滴下することにより、重合反応を停止させて、高分子量のポリジメチルシロキサンを含むエマルジョンを製造した。これに、さらにポリオキシエチレン(7)第2級ドデシルエーテル3部を添加して混合し、エマルジョンE-3を得た。

【0051】【実施例4】ドデシルベンゼンスルホニウムエタノールアルミアミン3部およびドデシル硫酸トリエタノールアミン2部を、脱イオン水100部に均一に分散させた。この分散液に、粘度1.5 cStで、環状シロキサオリゴマーを合計2.73%含有する α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)100部を添加し、攪拌により予備混合した後、加圧ホモジナイザーに圧力800 kgf/cm²で2回通することにより、 α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、リン酸0.5部を添加し、攪拌しながら3℃にて6時間保持した。ついで、攪拌を続けながらトリエタノールアミンをpHが7になる

まで滴下することにより、重合反応を停止させて、高分子量のポリジメチルシロキサンを含むエマルジョンE-4を製造した。

【0052】【実施例5】ドデシルベンゼンスルホニウムトリウム5部およびオクタデシル硫酸トリウム5部を、脱イオン水100部に均一に分散させた。この分散液に、粘度70 cStで、環状シロキサオリゴマーを合計1.80%含有する α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)100部を添加し、攪拌により予備混合した後、加圧ホモジナイザーに圧力1000 kgf/cm²で2回通することにより、 α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、硫酸0.1部を添加し、攪拌しながら5℃にて2.4時間保持した。ついで、攪拌を続けながら10%硫酸ナトリウム水溶液をpHが7になるまで滴下することにより、重合反応を停止させて、高分子量のポリジメチルシロキサンを含むE-5を製造した。

【0053】【比較例1】これは、成分(A)の置換のシラノール基末端ポリジオルガノシロキサンの代りに、環状シロキサン(オクタメチルシロキサトリシロキサン)を使用した例である。すなわち、成分(A)が本発明の範囲に入らない場合の例である。ドデシルベンゼンスルホニウムトリウム3部およびドデシル硫酸トリウム5部を、脱イオン水100部に均一に分散させた。この分散液に、オクタメチルシロキサトリシロキサンを合計1.00部を添加し、攪拌により予備混合した後、加圧ホモジナイザーに圧力1000 kgf/cm²で1回通することにより、オクタメチルシロキサトリシロキサンを含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、硫酸0.2部を添加し、攪拌しながら7.0℃にて3時間保持し、さらに、1℃にて2.4時間保持した。ついで、攪拌を続けながら10%硫酸ナトリウム水溶液をpHが7になるまで滴下することにより、重合反応を停止させて、高分子量のポリジメチルシロキサンを含むエマルジョンE-C1を製造した。

【0054】【比較例2】これは、実施例1に比べて高湿条件下で重合を行った場合の例である。実施例1と同様の界面活性剤および α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を用い、同様の配合比と条件によって、 α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、硫酸0.2部を添加し、攪拌しながら2.5℃にて6時間保持した。ついで、攪拌を続けながら10%硫酸ナトリウム水溶液をpHが7になるまで滴下することにより、重合反応を停止させて、高分子量のポリジメチルシロキサンを含むエマルジョンE-C2を製造した。

【0055】【比較例3】これは、成分(B)が本発明の範囲に入らない場合の例である。セルトロシリアンモノエタノールアミン10部およびポリオキシエチレン(12)ラウリルエーテル5部を、脱イオン水100部

中に均一に分散させた。この分散液に、粘度8.3 cStで、環状シロキサオリゴマーを合計0.70%含有する α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)100部を添加し、攪拌により予備混合した後、加圧ホモジナイザーに圧力1000 kgf/cm²で1回通することにより、 α 、 ω -ジヒドロキシ(ジメチルシロキサン)を含むエマルジョンを得た。このエマルジョンに、20%水酸化カリウム1部を添加し、攪拌しながら8.5℃にて5時間保持。さらに、1℃にて2.4時間保持した。ついで、攪拌を続けながら硫酸をpHが7になるまで滴下することにより、重合反応を停止させて、ポリジメチル

ロキサンを含むエマルジョンE-C3を製造した。

【0056】【評価例】実施例および比較例で得られたポリジメチルシロキサンの平均粒子径を測定した。また、これらのエマルジョンに含まれるポリジメチルシロキサンについて、粘度を測定した。さらにそれぞれのエマルジョンの保存安定性および環状シロキサオリゴマーの含有量を評価した。それらの結果を表1に示す。

【0057】

表1

エマルジョン	ポリジメチル シロキサン	安定性	環状シロキサ ンオリゴマー		
No	平均粒子径 (nm)	粘度 (25℃, cSt)	(50℃*30日) の含有率(%)		
実施例 1	E-1	2.65	10,800,000	○	0.76
実施例 2	E-2	2.65	6,650,000	○	0.91
実施例 3	E-3	2.30	19,800,000	○	1.14
実施例 4	E-4	1.80	4,860,000	○	3.48
実施例 5	E-5	4.50	5,490,000	○	2.46
比較例 1	E-C1	2.05	1,320,000	○	9.12
比較例 2	E-C2	2.65	350,000	○	1.85
比較例 3	E-C3	2.10	850	○	1.02

【0058】上記表1に示した結果から、本発明によるポリオルガノシロキサンのエマルジョンは、安定性に優れ、ベーズポリマーであるポリオルガノシロキサンの粘度を任意にコントロールすることが可能であり、さらに環状シロキサオリゴマー含有量を抑制できることがわかった。

【0059】【実施例6】(ハンプローション)ポリジメチルシロキサンのエマルジョンE-1～E-5をそれぞれ用いて、ハンプローションを調製した。すなわち、脱イオン水11.0部、セチルアルコール2.0部、ソルビタンモノミリスチレート1.2部、ポリオキシエチレン(25)モノステアレート1.3部、酢酸ラノリン2.0部、ケイ酸アルミニウムゲル1.1部、香料0.5部および脱イオン水80.5部を混合して、ハンプローションを調製した。得られたハンプローションを、3cm³の容器に含浸させて、30人の女性により、腕の付け根の内側にテープで固定し、3日間毎日付け変えるパッチテストを行い、かゆみなどの有無を調べた。その結果、いずれのポリジメチルシロキサン

エマルジョンを用いたハンプローションも、かゆみなどの異常は認められなかった。

【0060】【実施例7】(ヘアセットローション)ポリジメチルシロキサンのエマルジョンE-3を用いて、ヘアセットローションを調製した。すなわち、脱イオン水5.0部、エチルアルコール1.0部、香料0.2部および脱イオン水84.6部を混合して、ヘアセットローションを調製した。得られたローションについて、テスト期間を7日間とした以外は実施例6と同様のパッチテストを行ったところ、異常は認められなかった。

【0061】【実施例8】(リンスインシャンプー)ポリジメチルシロキサンのエマルジョンE-1～E-5、E-C2を用いて、リンスインシャンプーを調製した。すなわち、脱イオン水をシリコン分で3%となるように下記表2のようにリンスインシャンプー処方に加した。

【0062】

表2

(リンスインシャンプー)	3.5	0	(%)
2-ナフトール-1-スルホンナトリウム塩	15.0	0	
ラウリルジメチルアミン酢酸塩	4.5	0	
ラウリル硫酸エタノールアミン(1:2型)	4.3	0	
塩化0-12-ビス(トリメチルアミノ)エタノール	3.0	0	

19

(11)

特開2000-53769

19

20

フェノキシエタノール	1. 0
エタト酸塩	0. 1
安息香酸塩	0. 1
E-1~E-5、E-C2（シリコーン換算）	3. 0
クエン酸	pH調整分

精製水

質量

【0063】得られたリンスインシャンプーを30人の女性が1週間使用してテストを行った。結果は、エタルトーチック（株）製により、平均摩擦係数（MI）を感じ、また、E-C2添加の場合は、被験者の16%がベタツキを感じた。一方、E-1~E-5添加の場合は、被験者の3%以外はベタツキもベタツキも感じず、

【0064】

表3

	MID	MMD
未処理	1. 52	0. 76
E-4を添加した		
リンスインシャンプー	0. 72	0. 32
E-C2を添加した		
リンスインシャンプー	1. 11	0. 37

【0065】上記表3の結果からも、本発明に係るエタルトーチック（株）製により、滑り性が良く、平均摩擦係数（MI）と、平均摩擦係数の変動

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
B 01 J 13/00 F 1 B 01 J 13/00 A

付ターム(参考)

4C083 AB051 AB372 AC072 AC102
AC122 AC152 AC302 AC402
AC442 AC472 AC532 AC542
AC712 AC792 AD132 AD152
AD161 AD162 AD172 AD282
AD512 BB05 BB00 CC01
CC05 CC32 CC38 CC39 CC50
DD31 EE01 EE09 FF01
4G065 AA01 AA02 AA09 AB01Y
AB02Y AB03X AB03Y AB05Y
AB06X AB07Y AB09Y AB10Y
AB11X AB11Y AB12Y AB17Y
AB18Y AB22X AB22Y AB28X
AB28Y AB33Y AB35Y AB38Y
BA03 BA07 BA13 BB06 CA02
CA17 CA16 DA02 EA04 EA05
EA10
4J035 BA02 CA051 LA08 LB14